



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 17 489.3

Anmeldetag: 16. April 2003

Anmelder/Inhaber: Celanese Emulsions GmbH, Kronberg im Taunus/DE

Bezeichnung: Verbessertes Verfahren zum Herstellen von Käse-
deckdispersionen

IPC: C 09 D, A 23 C, C 08 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 26. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Siedt

Beschreibung

5 Verbessertes Verfahren zum Herstellen von Käsedeckdispersionen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Herstellen von Kunststoffdispersionen, die für die Käsebeschichtung verwendet werden, durch Emulsionspolymerisation.

10

Polymerdispersionen werden seit vielen Jahren in vielen Ländern für das Beschichten von Hartkäse verwendet. Durch diese Oberflächenbehandlung wird sowohl die Schimmelbildung auf dem Käse wie auch ein allzu schnelles Austrocknen der Käselaibe während des Reifeprozesses verhindert. Hartkäse benötigen eine

15 mehrere Monate andauernde Zeit der Reife, während der sie in Räumen mit relativ hoher Luftfeuchtigkeit gelagert werden. Um in dieser Zeit die Bildung von Schimmel auf der Oberfläche des Käselaibes zu vermeiden, wurde der Käse in früheren Zeiten manuell immer wieder mit wässriger Essigsäure abgewaschen, was allerdings einen erheblichen Arbeitsaufwand darstellt. Sobald es möglich war, ist man deshalb dazu
20 übergegangen, einen Schutzüberzug aus Kunststoff auf dem Käse anzubringen, um den lästigen Schimmelfall zu unterbinden. Die für den Schutzüberzug verwendeten Latices, die im allgemeinen durch Emulsionspolymerisation hergestellt wurden, müssen aber selbst möglichst keimfrei sein und eine hohe Resistenz gegenüber mikrobiologischem Befall besitzen.

25

Die nach dem Stand der Technik zur Käsebeschichtung eingesetzten Kunststoffdispersionen sind bevorzugt wässrige Dispersionen auf der Basis von Vinylacetat-Dibutylmaleinat-Copolymerisaten, wie sie beispielsweise in dem SU Urheberschein Nr. 507299 beschrieben oder von der Hoechst AG unter der Bezeichnung [®]Mowilith
30 DM 2 KL in den Handel gebracht wurden. Nach dem von der Hoechst AG im April 1987 herausgegebenen Technischen Merkblatt "Mowilith DM 2 KL ca. 45%"

handelt es sich bei dem Produkt um eine weichmacherfreie, wässrige Dispersion eines Vinylacetat-Di-n-butylmaleinat-Copolymerisats mit Polyvinylalkohol als Emulgator und Stabilisator (Schutzkolloid). Entsprechende Folgeprodukte wurden von Fa. Clariant und werden jetzt von Fa. Celanese Emulsions GmbH hergestellt und vertrieben.

Die Herstellung von Dispersionen mit sehr ähnlicher chemischer Zusammensetzung, die überzugsbildende Eigenschaften besitzen - wobei allerdings die Beschichtung von Käse nicht erwähnt ist - wird in der PL-B-172 130 beschrieben. Die Dispersionen auf der Basis von Copolymerisaten aus Vinylacetat, Maleinsäureester (bevorzugt Dibutylmaleinat) und ggf. weiteren Comonomeren enthalten noch einen oxethylierten Fettalkohol als Emulgator sowie ein Gemisch aus Hydroxyethylcellulose und Polyvinylalkohol als Schutzkolloid, wobei als Polyvinylalkohol ein solcher mit einer Viskosität der 4%-igen wässrigen Lösung von ca. 18 mPa·s und einem Verseifungsgrad von ca. 88% (PA 18-88) bevorzugt ist.

Die Anpassung der Kunststoffdispersionen an die Bedürfnisse der Abnehmer gestaltet sich oft sehr schwierig, weil deren Betriebe sehr strengen gesetzlichen Bestimmungen und dauernden Kontrollen unterworfen sind, was chemische Stoffe betrifft, die in unmittelbaren Kontakt zu Lebensmitteln kommen. Diese Bestimmungen enthalten meist Positivlisten mit chemischen Verbindungen, in denen die erlaubten Chemikalien erschöpfend aufgeführt sind.

Eine hohe Neigung der Kunststoffdispersionen zur Bildung von Aggregaten von Polymerpartikeln führt bei den Abnehmern fast regelmäßig zu Problemen, weil diese zu einer mangelhaften Scherstabilität führt. Daraus resultieren die meisten Schwierigkeiten bei der Käsebeschichtung. Die Bildung großer Aggregate von Polymerpartikeln kann aber auch während der Herstellung der Kunststoffdispersionen zu Inhomogenitäten im Reaktionsgemisch, zu mangelhafter Wärmeabfuhr und im Ergebnis zu schwankenden Produktviskositäten und damit zu nicht im tolerierbaren Bereich liegenden Qualitätsschwankungen führen.

Der Erfindung lag demnach die Aufgabe zugrunde, eine insofern verbesserte Dispersion als Basis für antimikrobiell ausgerüstete Hilfsstoffe für die Käsureifung auf Basis eines Copolymeren von Vinylestern und Dialkylestern der Malein- oder Fumarsäure bereitzustellen, als sie sich gegenüber herkömmlichen Produkten bei gleichbleibend hoher Viskosität durch einen deutlich verbesserten Filmglanz, und damit ein verbessertes optisches Erscheinungsbild des beschichteten Käselaiibes, und gleichzeitig eine verbesserte Scherstabilität, und damit eine verringerte Aggregationsneigung der Polymerpartikeln, auszeichnet.

- 10 Eine Lösung dieser Aufgabe wird bereits in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung Nr. 101 63 586.9 vorgeschlagen. Darin wird als Schutzkolloid aber ein Mix aus Polyvinylalkoholen mit unterschiedlichem Verseifungsgrad angegeben.

- 15 Überraschend wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch eine copolymere Poly(vinylester)-Dispersion gelöst wird, die Celluloseether in einer Menge von 0 bis 0,45 Gew.-% enthält, bezogen auf die Masse der Gesamtmonomeren, und gegebenenfalls weitere Stabilisierungsmittel.

- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine wässrige copolymere Poly(vinylester)-Dispersion, die

- A) 100 Gewichtsteile eines Copolymerisates aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylestern von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Fettsäuren mit einer Kettenlänge von C₂-C₁₈, 5 bis 60 Gew.-% Maleinsäureestern und/oder Fumarsäureestern von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit einer Kettenlänge von C₁-C₁₈, und gegebenenfalls weiteren Comonomeren enthält,

- B) 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile eines Emulgators, vorzugsweise eines nichtionischen Emulgators,

- 30 C) 0 bis 0,45, vorzugsweise 0 bis 0,4, besonders bevorzugt 0 bis 0,3 Gewichtsteile eines Celluloseethers

und

D) gegebenenfalls weitere Stabilisierungsmittel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist in der Verwendung einer
 5 wässrigen copolymeren Poly(vinylester)-Dispersion der vorstehend beschriebenen
 Zusammensetzung in Lebensmittelbeschichtungsmassen zu sehen.

Bei den Vinylestern des Copolymerisats von aliphatischen gesättigten Carbonsäuren
 der Kettenlänge C_1 - C_{18} handelt es beispielsweise um Vinylformiat, Vinylacetat,
 10 Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutytrat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethyl-hexanoat,
 Vinylester von α -verzweigten Carbonsäuren mit 9 oder 11 Kohlenstoffatomen im
 Säurerest ([®]Versaticsäuren), die Vinylester der Laurin-, Palmitin-, Myristin- und
 Stearinsäure. Der Anteil dieser Vinylester im Polymerisat beträgt mindestens 40
 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%.

15

Die Verwendung der Vinylester aliphatischer Fettsäuren ist bevorzugt, darunter
 insbesondere Vinylacetat. Die genannten Vinylester können im Polyvinylester auch
 nebeneinander vorliegen.

20 Bei den Maleinsäure- und Fumarsäureestern des Copolymerisats von einwertigen
 aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C_1 - C_{18} handelt es sich um solche von
 gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C_1 - C_{18} oder um solche mit einwertigen
 aliphatischen ungesättigten Alkoholen der Kettenlänge C_3 - C_{18} , vorzugsweise jedoch
 um solche mit gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C_4 - C_8 , insbesondere
 25 Dibutylmaleinat oder Di-2-ethylhexylmaleinat und/oder -fumarat, weiterhin um die
 Ester aliphatischer Carbonsäuren der Kettenlänge C_3 - C_{12} mit ungesättigten
 Alkoholen der Kettenlänge C_3 - C_{18} , oder um Ester von ungesättigten aliphatischen
 Dicarbonsäuren mit Polyethylenglykolen und/oder Polypropylenglykolen. Der Anteil
 dieser Monomergruppe, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Comonomeren,
 30 beträgt 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%.

Die Verwendung von Dibutylmaleinat und/oder -fumarat ist besonders bevorzugt.

- Zu weiteren Comonomeren, die im Copolymerisat Verwendung finden können, gehören die Acrylsäure- und Methacrylsäureester von einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen und Etheralkoholen der Kettenlänge C_1 - C_{18} , Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Methacrylnitril, Ethylen, Butadien, Isopren,
- 5 Isobutylen, Propylen, C_{14} - C_{16} alpha-Olefine, 2-Chlor-butadien, 2,3-Dichlorbutadien, Tetrafluorethylen, Styrol, Vinylether von einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C_1 - C_{18} , Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Halbestere der Malein- bzw. Fumarsäure und der Itaconsäure mit einwertigen
- 10 aliphatischen gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C_1 - C_{18} sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, Vinylpyrrolidon, Amide der Acryl- und Methacrylsäure und N-Methylolamide der Acryl- und Methacrylsäure sowie deren Ether, N-Vinyl-N-methylacetamid, Acrylsäureester des Diethylaminoethanols und/oder Methacrylsäureester des Dimethylaminoethanols, Acrylsäure- und
- 15 Methacrylsäureester von zweiwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C_2 - C_{18} , Divinyl- und Diallylester von gesättigten und ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren der Kettenlänge C_3 - C_{18} , Vinyl- und Allylester der Acrylsäure und Crotonsäure, Triallylcyanurat und Natrium-2-sulfoethylmethacrylat. Bevorzugt sind als weitere Comonomere Ethylen, die Acrylsäureester einwertiger aliphatischer
- 20 gesättigter Alkohole der Kettenlänge C_4 - C_8 oder C_{14} - C_{16} alpha-Olefine.

Vorzugsweise werden jedoch neben den beiden oben genannten Gruppen der Vinylester und Maleinate keine weiteren Comonomere verwendet.

- 25 Als Emulgatoren eignen sich Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von gradkettigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge C_{12} - C_{20} , Natriumhydroxyoctadecansulfonat, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von Hydroxyfettsäuren der Kettenlänge C_{12} - C_{20} und deren Sulfierungs- bzw. Acetylierungsprodukte, Alkylsulfate, auch als Triethanolaminsalze, Alkyl- $(C_{10}$ - $C_{20})$ -sulfonate, Alkyl $(C_{10}$ - $C_{20})$ -arylsulfonate, Dimethyldialkyl $(C_8$ - $C_{18})$ -ammoniumchlorid,
- 30 Acyl-, Alkyl-, Oleyl- und Alkylaryloxethylate und ihre Sulfierungsprodukte, Alkalisalze der Sulfobernsteinsäureester mit aliphatischen gesättigten einwertigen Alkoholen der Kettenlänge C_4 - C_{16} , Sulfobernsteinsäure-4-Ester mit Polyethylenglykolethern von einwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C_{10} - C_{12} (Di-Natriumsalz),

Sulfobernsteinsäure-4-Ester mit Polyethylenglykolnonylphenylether (Di-Natriumsalz), Sulfobernsteinsäure bis-cyclohexylester (Natriumsalz), Ligninsulfonsäure sowie deren Calcium-, Magnesium-, Natrium- und Ammoniumsalze, Polyoxyethylen-sorbitanmonooleat mit 20 Ethylenoxidgruppen, Harzsäuren, hydrierte und

5 dehydrierte Harzsäuren sowie deren Alkalisalze, dodecyliertes

Diphenyletherdisulfonsaures Natrium sowie Copolymere aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd mit einem Mindestgehalt von 10 Gew.-% Ethylenoxid. Vorzugsweise werden als Emulgatoren verwendet: Natriumlaurylsulfat; Natriumlaurylethersulfat, ethoxyliert (3 Ethylenoxidgruppen); die Polyethylenglykol(4-20)ether des

10 Oleylalkohols sowie die Polyethenoxid(4-14)ether von Nonylphenol.

Insbesondere eignen sich nichtionische Emulgatoren und zwar die Polyethenoxid(4-20)ether von Oleylalkohol. Diese Verbindungen werden von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Gesamtmonomeren, verwendet, vorzugsweise 0,2 bis

15 0,85 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,5 Gew.-%.

Als Celluloseether eignen sich erfindungsgemäß Methylcellulosen, Hydroxyethyl- und Propylcellulosen sowie Natriumcarboxy-methylcellulose. Diese können erfindungsgemäß zur Stabilitätsverbesserung eingesetzt werden. Die Celluloseether

20 können auch als Verdickungsmittel verwendet werden und ggf. erst nach der Beendigung der Polymerisation zur Einstellung einer geeigneten Applikationsviskosität zugesetzt werden.

Als weitere Stabilisierungsmittel können Polyvinylalkohole eingesetzt werden.

25 Erfindungsgemäß geeignete Polyvinylalkohole besitzen einen Hydrolysegrad im Bereich von 85 bis 90 Mol-% und Viskositäten der 4 gew.-%-igen wässrigen Lösungen bei 20 °C von 2 bis 70 mPa·s. Der Polyvinylalkohol dient als Schutzkolloid. Seine Gesamtmenge beträgt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Masse der Gesamtmonomeren. Vorzugsweise beträgt die verwendete Menge 2 bis 9 Gew.-%, und

30 besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung stellt eine wässrige copolymere Poly(vinylester)-Dispersion als Bestandteil einer Lebensmittelbeschichtungsmasse dar, enthaltend

- 5 A) 100 Gewichtsteile eines Copolymerisates aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylacetat und 5 bis 60 Gew.-% Dibutylmaleinat und/oder Fumarat, und gegebenenfalls weiteren Comonomeren,

B) 0,35 bis 0,7 Gewichtsteile eines ethoxylierten Oleylalkohols,

10

C) 0 bis 0,3 Gewichtsteile einer Hydroxyethylcellulose



sowie

- 15 D) 3 bis 8 Gewichtsteile Polyvinylalkohol.

Der Feststoffgehalt der Dispersion beträgt 20 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, und besonders bevorzugt 40 bis 55 Gew.-%.

- 20 Das einfache Weglassen der Celluloseether oder die Verringerung deren Menge in der sonst nicht weiter modifizierten Dispersion führt normalerweise zu einer mangelhaften Stabilität und damit zu unbrauchbaren Produkten.



- 25 Dies zeigt sich beispielsweise an gegenüber dem Standard deutlich erhöhten Siebrückstandswerten, die eine unwirtschaftliche Verkürzung der Zeitintervalle zwischen den Filterwechseln zu Folge haben, mitunter sogar an der Koagulation der Dispersionen.

- 30 Die mit dem Celluloseether entnommene kolloidale Stabilisierung der Dispersion muss dem System auf andere Weise wieder zugeführt werden, was erfindungsgemäß durch eine zielgerichtete Anpassung der Rezepturen der nach dem Dosierverfahren erhältlichen Dispersionen bewirkt wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgt erfindungsgemäß durch radikalische Emulsionspolymerisation. Die Polymerisation wird vorzugsweise im Dosierverfahren durchgeführt, wobei erfindungsgemäß ein relativ großer Teil der Monomeren, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse der

5 Gesamtmonomeren, zum Starten der Polymerisation vorgelegt werden. Bei gleichzeitig nur geringfügig erhöhten Mengen an Emulgator und Polyvinylalkohol lassen sich so Dispersionen mit nur geringem Anteil an Celluloseether herstellen, deren verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften vollständig erhalten bleiben und die dabei trotzdem eine mit bekannten Dispersionen vergleichbare
10 Stabilität aufweisen.

Als Initiatoren für die Emulsionspolymerisation werden beispielsweise verwendet: Wasserstoffperoxid, Benzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Isopropylcumlhydroperoxid, Persulfate des Kaliums, Natriums und Ammoniums,
15 Peroxide von geradzahligen gesättigten einwertigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge C₈-C₁₂, Tertiärbuthydroperoxid, Ditertiärbuthydroperoxid, Diisopropylpercarbonat, Azoisobuttersäuredinitril, Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Tertiärbuthylperbenzoat, Tertiärbuthylperoctoat, Bis-(3,5,5-trimethyl)-hexanoylperoxid, Tertiärbuthylperpivalat, Hydroperoxypinan, p-Methanhydroperoxid. Die vorgenannten
20 Verbindungen können auch innerhalb eines Redoxsystems verwendet werden, wobei Übergangsmetallsalze wie Eisen-II-sulfat oder andere Reduktionsmittel mitverwendet werden. Als Reduktionsmittel bzw. Regler können Alkalisalze der Oxymethansulfinsäure, Mercaptane der Kettenlänge C₁₀-C₁₄, Buten-(1)-ol-(3),
Hydroxylaminsalze, Natriumdialkyldithiocarbamat, Natriumbisulfit, Ammoniumbisulfit,
25 Natriumdithionit, Diisopropylxanthogendisulfid, Ascorbinsäure, Weinsäure, Isoascorbinsäure, Borsäure, Harnstoff und Ameisensäure mitverwendet werden.

Vorzugsweise werden jedoch wasserlösliche Persulfate, insbesondere Ammoniumpersulfat oder Natriumpersulfat zum Starten der Polymerisation
30 verwendet.

Nach Abschluss der Polymerisation kann zur Entmonomerisierung eine weitere Nachbehandlung, vorzugsweise mit Redoxkatalysatoren, wie zum Beispiel

Kombinationen aus Oxidationsmitteln mit Reduktionsmitteln wie Ascorbinsäure, angeschlossen werden.

- Der Dispersion können am Ende weitere Hilfsstoffe zugesetzt werden. In diese Gruppe fallen beispielsweise die genannten Stabilisierungsmittel. Als Zusätze eignen sich Stabilisatoren wie Neutralisierungsmittel und Komplexbildner. Beispielfhaft genannt seien Alkali-, Ammonium-, Calciumhydroxide, -carbonate, -phosphate, Alkalisalze der Ethylendiamintetraessigsäure und N-Hydroxyethylethylendiamin-tri-essigsäure, Zitronensäure, sowie Natriumacetat und Phosphorsäure, Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Homopolymerisat aus 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfon-säure und ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, sowie Stoffe zum Schutze der Dispersion gegen mikrobiellen Befall. Vorzugsweise werden Konservierungsmittel verwendet, die in den einschlägigen Verordnungen zu lebensmittelrechtlichen Vorschriften über Zusatzstoffe für Käse zugelassen sind.

- Zur Einstellung der Dispersion zur fertigen Käsedeckmasse können die in den einschlägigen Positivlisten zugelassenen Farbstoffe wie Karoten (E 160a), Annato (E 160b), Carbo Medicinalis vegetabilis (E 153), Titandioxid (E 171), Tartrazin (E 102), Chinolingelb (E 104), Sonnengelb FCF (E 110), Cochenillerot A (E 124), Indigotin (E 132), Brillantschwarz BN (E 151) oder Litholrubin BK (E 180) verwendet werden.

- Eine besonders bevorzugte Auswahl der verwendeten Rohstoffe zur Herstellung der Dispersion und zur Konfektionierung entspricht den Richtlinien der holländischen Warenwert B.1.4 und/oder der "XIV. Empfehlung, Teil B der BGVV".

- Die erfindungsgemäßen Dispersionen mit weniger oder keinem Celluloseether zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Produkten durch eine höhere mikrobiologische Stabilität aus. Celluloseether sind nämlich als modifizierte Naturstoffe sehr gut biologisch abbaubar und ihre Gegenwart erhöht demzufolge die Neigung der Produkte zum Verderb.

Ein aus produktionstechnischer Sicht erheblicher Vorteil der Erfindung ist die signifikant schmalere Bandbreite der Viskosität, mit der die Dispersionen nach der Emulsionspolymerisation anfallen, weil so die Einhaltung der Produktspezifikation, die dem Kunden bei Lieferung großer Mengen zugesichert wird, wesentlich erleichtert wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen zeichnen sich ferner bei gleichbleibend hoher Viskosität durch einen deutlich verbesserten Filmglanz und gleichzeitig durch eine verbesserte Scherstabilität aus, weil der Grad der Aggregation ihrer Polymerpartikeln stark reduziert ist. Sie eignen sich speziell als Bestandteil zur Herstellung von Lebensmitteldeckmassen, insbesondere als Hilfsmittel für die Hartkäsereifung.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Angaben über Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt.

Allgemeine Beschreibung der Polymerisation nach dem Dosierverfahren:

In einem 10 l fassenden zylinderförmigen Glasreaktor, ausgestattet mit zwei Tropftrichtern, Innenthermometer, Rückflußkühler, Anker-Rührer und einer Heizvorrichtung (Wasserbad) wurde am Tag vor der Emulsionspolymerisation die Flotte bereitet.

Hierzu wurde die gesamte Wassermenge vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur das Schutzkolloid ([®]Tylose und/oder [®]Mowiole), der Emulgator ([®]Genapol O-100) und Natriumacetat nacheinander langsam zugegeben. Nach einem dreistündigem Löseprozeß bei ca. 90°C Innentemperatur ließ man den Reaktor abkühlen und über Nacht stehen.

Dann wurde der Ansatz unter Rühren mit Essigsäure versetzt und 150 bzw. 300 g der Monomer-Mischung (Monomer-Vorlage) einemulgiert. Anschließend wurde der Reaktor aufgeheizt und bei einer Temperatur von 65 °C durch Zugabe der ersten Ammoniumpersulfat-Teilmenge (APS I) die Polymerisation gestartet.

Nach 15 Minuten wurde mit der gleichmäßigen parallelen Dosierung der restlichen Monomer-Mischung und des APS II innerhalb einer Zeit von 4 Stunden begonnen; die Reaktionstemperatur wurde währenddessen in einem Bereich von 68 bis 70 °C konstant gehalten (Badtemperatur ca. 66 °C).

5

Als die Dosierphase abgeschlossen war, gab man APS III zu und ließ die Innentemperatur durch schrittweises Angleichen der Außentemperatur (bis 90 °C) auf ein Maximum von ca. 92 °C ansteigen. Danach wurde noch eine Stunde bei einer Badtemperatur von 90 °C nachpolymerisiert und danach abgekühlt.

10

Zur Reduzierung des Restmonomer-Gehalts wurde als Redox-System bei einer Temperatur von 70 °C tert.-Butylhydroperoxid (®Trigonox AW 70) und bei 65 °C Ascorbinsäure zugegeben. Die Einstellung auf pH 5 erfolgte unterhalb von 40 °C mit 10 %-iger Natronlauge.

15

Rezepturen der Beispiele und des Vergleichsbeispiels

Das Vergleichsbeispiel entspricht einer 0,5 % Celluloseether (immer bezogen auf Masse an Gesamtmonomer) enthaltenden Standardrezeptur, wohingegen die

Beispiele 1 und 2 keinen Celluloseether bzw. einen reduzierten Gehalt (0,25 %) aufweisen. Durch höhere Monomer-Vorlage und erhöhte Konzentrationen an Polyvinylalkohol (®Mowiol 40-88) und Emulgator (®Genapol O-100) sind die Dispersionen außerdem hinsichtlich ihrer Stabilität optimiert worden.

Alle Tabellenangaben sind Gramm-Mengen; die in Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf als Lösungsmittel verwendetes destilliertes Wasser.

	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel
Flotte:			
Destilliertes Wasser	3018	3009	3000
Mowiol 40-88	120	105	90
Mowiol 8-88	60	60	60
Tylose H 4000	0	7.5	15

Genapol O-100	9 (= 0,3%)	7.5 (= 0,25%)	6 (= 0,2%)
Natriumacetat · 3 H ₂ O	4.9	4.9	4.9
Eisessig	3	3	3
Monomere:			
Vinylacetat	1725	1725	1725
Dibutylmaleinat	1225	1225	1225
Monomer-Vorlage	300	300	150
Initiator:			
APS I	5,4 (54)	5,4 (54)	5,4 (54)
APS II	1,5 (150)	1,5 (150)	1,5 (150)
APS III	1,5 (30)	1,5 (30)	1,5 (30)
Nachgaben:			
®Trigonox AW 70	2.4 (50)	2.4 (50)	2.4 (50)
Ascorbinsäure	2 (50)	2 (50)	2 (50)
Natronlauge (10 %-ig)	70	70	70

Die unter den Markennamen ®Mowiol, ®Tylose und ®Genapol angegebenen Substanzen sind Handelsprodukte der Firma Clariant AG/CH, Trigonox ist eine eingetragene Marke der Firma Akzo Nobel B. V./NL.

Als Maß für die Stabilität der Dispersionen wird direkt nach der pH-Einstellung der sogenannte Siebrückstand bestimmt.

- 10 Der Siebrückstand entspricht dem Anteil von groben Stippen und Koagulat in Polymer-Dispersionen und wird wie folgt gemessen:

- 15 100,0 g der zu untersuchenden homogenisierten Dispersionsprobe werden vorsichtig mit 500,0 g destilliertem Wasser verdünnt, ohne dass sich dabei Schaum bildet. Anschließend wird die Mischung durch ein vorher tariertes Sieb, bestehend aus einem in geeigneter Weise eingespannten Stück entfetteten Stahldrahtgewebes (Edelstahl-Feindrahtgewebe Nr. 375VA140K, Typ „Multi“, Art.-Nr. 00100540-15, Hersteller: Fa. Haver & Boecker, 47400 Oelde/Westfalen) mit einer Maschenweite von 0,04 mm, gegossen und der Rückstand vorsichtig mit

dem zum Ausspülen des Probengefäßes (quantitative Überführung) verwendeten destillierten Wasser bis zur Schaumfreiheit „nachgewaschen“. Das nasse Sieb wird nun auf eine saubere Petrischale gelegt und mindestens eine Stunde lang bei Temperaturen von 105 °C bis 135 °C getrocknet. Schließlich wird das

5 abgekühlte Sieb zurückgewogen und mit Hilfe der Einwaage der Siebrückstand in Gewichts-Prozent berechnet. Die in der Tabelle angegebenen Werte entsprechen dem Mittelwert einer so durchgeführten Doppelbestimmung.

10 Brookfield-Viskosität

Geräte:

Brookfield-Viskosimeter RVT-DVII mit Spindeln Nr. 1 - 7

Gefäß (Durchmesser 90 - 92 mm, Höhe 150 - 160 mm)

- 15 Die zu prüfende Probe wird im Messgefäß per Hand mit einem Glasstab durchgerührt. Es ist darauf zu achten, dass sich in der Probe keine Luftblasen befinden. Dann wird eine geeignete Spindel, ggf. mehrere probieren, am Gerät befestigt und bis zur oberen Markierung in die Dispersion eingetaucht. Wenn nicht anders vorgesehen, wird am Gerät die Umdrehungsgeschwindigkeit von 20
- 20 min^{-1} eingestellt. Nach Einschalten des Viskosimeters lässt man bis zur Konstanz des Messwertes rotieren (meist erreicht nach ca. 10 s) und notiert dann den Messwert. Falls keine Konstanz erreicht wird, muß eine andere Spindel verwendet werden.

25 Feststoff-Gehalt

Probenvorbereitung:

Homogenisierung durch Umrühren mit Glasstab

Durchführung:

- 30 Ca. 1 bis 2 g der Probe werden in einer vorher gewogenen Aluschale (G 1) sehr schnell gleichmäßig verstrichen und unmittelbar danach erneut gewogen (G 2). Anschließend wird die so befüllte Schale sofort in einen Trockenschrank (ohne technische Belüftung) gegeben und mindestens über eine Zeit von 12 h (über Nacht), jedoch nicht länger als 72 h, bei Temperaturen im Bereich von 105 bis 130 °C getrocknet. Nach dem Abkühlen wird die Schale wiederum gewogen (G

3). Es ist eine Doppelbestimmung durchzuführen und der Mittelwert anzugeben. Unterscheiden sich die Einzelergebnisse um mehr als 0,3 %, ist die Messung zu wiederholen.

$$5 \quad \text{F.G.} = \frac{(G_3 - G_1) \times 100}{G_2 - G_1} \quad (\%)$$

pH-Wert

Glaselektroden-Einstab-Messzelle nach DIN 19 261, wie z.B.

pH-Meter CG 817 T (Fa. Schott-Geräte, D-6238 Hofheim)

10

Die Probe wird nach Kompensation der Temperatur mittels Eintauchens der Glaselektrode (die ständig in einer 3,5-molaren Kaliumchloridlösung eintauchend aufbewahrt wird) gemessen. Sofort nach der Messung wird die Glaselektrode mit E-Wasser abgespült.

15

* * * * *

Patentansprüche

1. Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine wässrige, copolymere
5 Poly(vinylester)-Dispersion, die

A) 100 Gewichtsteile eines Copolymerisats aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylestern von
aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren mit einer Kettenlänge C_2-C_{18} und 5 bis 60
Gew.-% Maleinsäureestern und/oder Fumarsäureestern von einwertigen
10 aliphatischen Alkoholen mit einer Kettenlänge von C_1-C_{18} und gegebenenfalls
weiteren Comonomeren enthält,

B) 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile eines Emulgators,

15 C) 0 bis 0,45 Gewichtsteile eines Celluloseethers,

und


D) gegebenenfalls weitere Stabilisierungsmittel.


20

2. Lebensmittelbeschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass die Dispersion als Vinylester von aliphatischen gesättigten Carbonsäuren der
Kettenlänge C_2-C_{18} Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat,
Vinylisobutyrat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethyl-hexanoat, Vinylester von α -verzweigten
25 Carbonsäuren mit 9 oder 11 Kohlenstoffatomen im Säurerest oder Vinylester der
Laurin-, Palmitin-, Myristin- und Stearinsäure oder Mischungen von diesen enthält,
vorzugsweise Vinylacetat.

3. Lebensmittelbeschichtungsmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
30 gekennzeichnet, dass die Dispersion die Vinylester von aliphatischen gesättigten
Carbonsäuren mit einer Kettenlänge C_2-C_{18} in einer Menge von vorzugsweise
mindestens 50 Gew.-% enthält.

4. Lebensmittelbeschichtungsmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion als Maleinsäure- und Fumarsäureester von einwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C_1 - C_{18} Ester von gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C_1 - C_{18} oder Ester von
 5 einwertigen aliphatischen ungesättigten Alkoholen der Kettenlänge C_3 - C_{18} , vorzugsweise Ester mit gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C_4 - C_8 , insbesondere Dibutylmaleinat oder Di-2-ethylhexylmaleinat und/oder -fumarat, enthält oder dass die Dispersion Ester aliphatischer Carbonsäuren der Kettenlänge C_3 - C_{12} mit ungesättigten Alkoholen der Kettenlänge C_3 - C_{18} , oder Ester von ungesättigten ali-
 10 phatischen Dicarbonsäuren mit Polyethylenglykolen und/oder Polypropylenglykolen enthält.

 5. Lebensmittelbeschichtungsmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion die Monomer-
 15 gruppe der Maleinsäure- und Fumarsäureester gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Comonomeren, in einer Menge von vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% enthält.

6. Lebensmittelbeschichtungsmasse nach einem oder nach mehreren der
 20 Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion als Emulgatoren, Komponente B), Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von gradkettigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge C_{12} - C_{20} , Natriumhydroxyoctadecan-sulfonat, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von Hydroxyfettsäuren der
 Kettenlänge C_{12} - C_{20} und deren Sulfierungs- bzw. Acetylierungsprodukte, Alkyl-
 25 sulfate, Triethanolaminsalze, Alkyl- $(C_{10}$ - $C_{20})$ -sulfonate, Alkyl $(C_{10}$ - $C_{20})$ -arylsulfonate, Dimethyldialkyl $(C_8$ - $C_{18})$ -ammoniumchlorid, Acyl-, Alkyl-, Oleyl- und Alkylaryl-oxethylate und ihre Sulfierungsprodukte, Alkalisalze der Sulfobernsteinsäureester mit aliphatischen gesättigten einwertigen Alkoholen der Kettenlänge C_4 - C_{16} , Sulfobernsteinsäure-4-Ester mit Polyethylenglykolethern von einwertigen
 30 aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C_{10} - C_{12} (Di-Natriumsalz), Sulfobernsteinsäure-4-Ester mit Polyethylenglykolnonylphenylether (Di-Natriumsalz), Sulfobernsteinsäure bis-cyclohexylester (Natriumsalz), Ligninsulfonsäure sowie deren Calcium-, Magnesium-, Natrium- und Ammoniumsalze, Polyoxyethylen-sorbitanmonooleat mit 20 Ethylenoxidgruppen, Harzsäuren, hydrierte und

dehydrierte Harzsäuren sowie deren Alkalisalze, dodecyliertes Diphenylether-disulfonsaures Natrium oder Copolymere aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd mit einem Mindestgehalt von 10 Gew.-% Ethylenoxid enthält, vorzugsweise

5 Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Polyethylenglykol(4-20)ether des Oleylalkohols oder Polyethenoxid(4-14)ether von Nonylphenol.

7. Lebensmittelbeschichtungsmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion die Emulgatoren in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 0,85 Gew.-Teilen enthält, bevorzugt von 0,25 bis
10 0,5 Gew.-Teilen.

8. Lebensmittelbeschichtungsmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion als Komponente C) Celluloseether wie Methylcellulose, Hydroxyethyl- und Propylcellulose oder
15 Natriumcarboxy-methylcellulose enthält oder Mischungen von diesen.

9. Lebensmittelbeschichtungsmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion die Celluloseether in einer Menge im Bereich von 0 bis 0,4 Gew.-Teilen enthält, vorzugsweise von 0 bis
20 0,3 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 0 bis 0,15 Gew.-Teilen und ganz besonders bevorzugt von 0 Gew.-Teilen.

10. Lebensmittelbeschichtungsmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion als weitere
25 Stabilisierungsmittel Polyvinylalkohol enthält, der einen Hydrolysegrad im Bereich von 85 bis 90 Mol-% und der eine Viskosität seiner 4 gew.-%-igen wässrigen Lösung bei einer Temperatur von 20 °C im Bereich von 2 bis 70 mPa·s besitzt.

11. Lebensmittelbeschichtungsmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge von
30 Polyvinylalkohol in der Dispersion im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% liegt, bezogen auf die Masse der Gesamtmonomeren, vorzugsweise von 2 bis 9 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 3 bis 8 Gew.-%.

12. Lebensmittelbeschichtungsmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine wässrige, copolymerere Poly(vinylester)-Dispersion enthält, die

5 A) 100 Gewichtsteile eines Copolymerisates aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylacetat und 5 bis 60 Gew.-% Dibutylmaleinat und/oder Fumarat, und gegebenenfalls weiteren Comonomeren enthält,

B) 0,25 bis 0,5 Gewichtsteile eines ethoxylierten Oleylalkohols,

10

C) 0 bis 0,3 Gewichtsteile einer Hydroxyethylcellulose



sowie

15 D) 3 bis 8 Gewichtsteile Polyvinylalkohol

und dass der Feststoffgehalt der Dispersion im Bereich von 20 bis 65 Gew.-% liegt, vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 40 bis 55 Gew.-%.

20 13. Verfahren zum Herstellen einer wässrigen, copolymeren Poly(vinylester)-Dispersion als Bestandteil in einer Lebensmittelbeschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durch radikalische Emulsionspolymerisation, bei der die Zugabe der Monomeren im Batchverfahren, im Zulaufverfahren, oder im kombinierten Batch/Zulauf-Verfahren vorgenommen wird, wobei vorzugsweise Monomere in einer

25 Menge im Bereich von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, zum Starten der Polymerisation vorgelegt werden.

14. Verwendung einer Lebensmittelbeschichtungsmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 12 beim Herstellen von Hartkäse.

30

Zusammenfassung

5 Verbessertes Verfahren zum Herstellen von Käsedeckdispersionen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von wässrigen, copolymeren Poly(vinylester)-Dispersionen, die Celluloseether in einer Menge bis maximal 0,45

10 Gew.-% enthalten, in Lebensmittelbeschichtungsmassen sowie Lebensmittelbeschichtungsmassen, die diese wässrigen, copolymeren Poly(vinylester)-

Dispersionen enthalten und ihre Verwendung beim Herstellen von Hartkäse.

15

* * * * *